

Экспериментальная установка для спектрофотометрического исследования кластеров воды в нанопорах

А.А. Луговской, Ю.А. Поплавский, В.И. Сердюков, Л.Н. Сеница*

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

Поступила в редакцию 29.12.2010 г.

Описывается экспериментальная установка для спектрофотометрического исследования кластеров воды в нанопорах. Установка позволяет регистрировать и исследовать спектры образцов нанопористых материалов при разных температурных режимах и разных условиях откачивания из них воды.

Ключевые слова: кластеры воды, нанопоры, спектрофотометрический анализатор, температурные исследования; water clusters, nanoporous material, spectrophotometric analyzer, temperature investigation.

Введение

Кластеры воды играют чрезвычайно важную роль во многих сферах жизни планеты: атмосферных, биологических и химических процессах, поэтому диагностика связанности воды в жидкой фазе и в нанопорах становится задачей первостепенной важности при решении многих технологических и биологических задач [1, 2]. Журнал «Science» за 2005 г. [3] выделил проблему «Какова структура воды?» в одну из 125 задач, которую человечество должно решить в ближайшее время. В последние десятилетия особое внимание уделяется ИК- и КР-спектроскопии водяных кластеров в жидкой фазе и в нанопорах. Выполнены многочисленные теоретические исследования кластеров воды, использующие *ab initio* и полуэмпирические расчеты [4, 5], а также экспериментальные исследования спектров при вариации степени связанности молекул за счет изменения температуры [6–10].

Исследования КР- и ИК-спектров жидкой воды, воды в нанопорах Gelsil 7,5 нм и Gelsil 20 нм [6] и в Na-A [7] цеолитах показали, что внутримолекулярное ОН-валентное колебание ($3000\text{--}3800\text{ см}^{-1}$) является информативной пробой степени связанности воды в нанопорах, так как при изменении температуры происходит изменение водородных связей воды, что проявляется в трансформации спектра.

Изучение ИК-спектра кластеров воды как функции температуры показывает, что внутримолекулярные полосы имеют многокомпонентную структуру, которая отражает различную степень связанности

молекул. Обычно спектральный контур валентных колебаний задается суммой 3–4 симметричных контуров, которые обеспечивают наилучшее описание ОН-валентного колебания при исследуемых температурах с минимальным количеством подгоночных параметров [6–9]. Каждая компонента контура связывается с различными конфигурациями молекул в кластере. Наиболее низкочастотная компонента S_0 относится к «льдоподобной» воде и связывает 3–4 соседние молекулы воды; «промежуточная вода» S_1 отвечает за молекулы, связанные двумя водородными связями, а высокочастотная компонента S_2 относится к молекулам H_2O , не вовлеченным в водородные связи.

Недостатком низкочастотной спектральной области $1500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ для регистрации кластеров воды является сильное перекрытие колебаний различных кластеров в области фундаментальных частот, в результате чего структура полос становится неразрешенной, что затрудняет анализ степени связанности молекул воды. В то время как известные спектроскопические исследования воды в нанопорах проводятся статически и включают фундаментальные полосы воды в ИК- или КР-спектрах, наши исследования [11] реализованы в динамическом режиме и используют широкий спектральный диапазон, который включает не только фундаментальные колебания, но и их обертоны.

Нами в работе [11] была предложена динамическая методика регистрации кластеров воды в нанопорах при напуске воды в поры или в течение вакуумной откачки по спектрам поглощения в области составных частот $4600\text{--}5400\text{ см}^{-1}$. Показано, что полосы поглощения кластеров воды в этой области состоят из хорошо разрешенных подполос, причем расстояние между максимумами подполос достигает 580 см^{-1} , а поведение кластеров воды при

* Алексей Александрович Луговской (hotmail@vtomske.ru); Юрий Андреевич Поплавский (pya@asd.iao.ru); Виктор Иванович Сердюков (vis@asd.iao.ru); Леонид Никифорович Сеница (sln@asd.iao.ru).

откачке зависит от размера пор. Спектры воды в нанопорах SiO₂ разного диаметра (2,6; 6,4 и 11,8 нм) демонстрируют уменьшение силы водородных связей с уменьшением диаметра нанопор. Причем кластеры воды, связанные сильными водородными связями, удаляются из пор 11,8 нм в начале вакуумной откачки, в то время как слабосвязанные кластеры удаляются позднее.

Целью работы является создание спектрофотометрической системы с использованием динамической методики регистрации спектров для исследования в области 4500–5400 см⁻¹ спектральных особенностей кластеров воды в нанопорах во время откачки и при фазовом переходе воды из жидкости в лед.

1. Экспериментальная установка

В основу спектральной установки положен дифракционный спектрофотометр с быстрым сканированием спектра СА-2 [12, 13], разработанный в ИОА СО РАН.

Спектральная установка (рис. 1) состоит из следующих функциональных блоков:

- 1) дифракционного сканирующего спектрофотометра А с вакуумной термостатированной кюветой Б и интерфейсом связи с компьютером,
- 2) криостата с регулировкой температуры В,
- 3) вакуумной системы откачки Г,
- 4) компьютера с программным обеспечением Д.

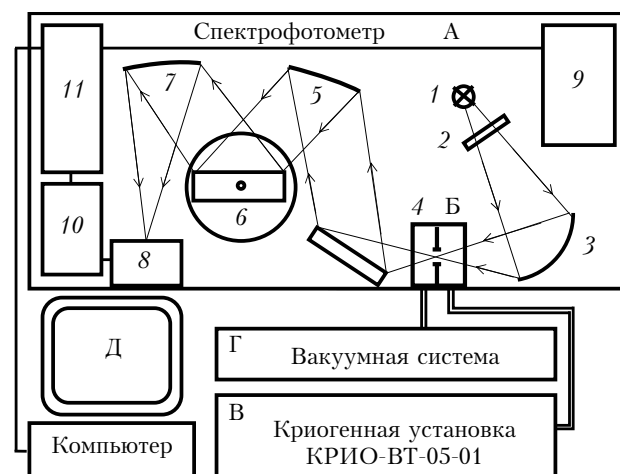


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: дифракционный спектрофотометр А, термостатированная кювета Б, криостат В, вакуумная система Г, компьютер Д; 1 – галогеновая лампа; 2 – фильтр; 3 – сферическое зеркало; 4 – щель; 5 – сферическое зеркало; 6 – дифракционная решетка; 7 – сферическое зеркало; 8 – фотоприемник; 9 – блок питания; 10 – блок управления и синхронизации; 11 – контроллер с АЦП

Настройки сканирования спектра, а также другая служебная информация с помощью удобного пользовательского интерфейса задаются исследователем с компьютера через Ethernet-порт [12].

Спектрометр представляет собой однолучевой монохроматор с вращающейся дифракционной ре-

шеткой (300 штр./мм) с галогеновой лампой в качестве источника излучения. Излучение лампы 1 после прохождения полосового оптического фильтра 2 фокусируется сферическим зеркалом 3 на входную щель монохроматора. Щель шириной 1 мм и высотой 5 мм находится в вакуумизированной кювете 4 непосредственно на держателе узла крепления исследуемой пробы. После входной щели расходящийся пучок света через выходное окно кюветы направляется плоским поворотным зеркалом на первое сферическое зеркало 5 монохроматора с фокусным расстоянием 250 мм.

После отражения от зеркала сформированное в параллельный пучок излучение падает на вращающуюся дифракционную решетку 6 размером 50×50 мм. От решетки дифрагированный пучок попадает на второе сферическое зеркало 7 монохроматора с фокусным расстоянием 250 мм, которое определяет оптическую базу спектрометра. После отражения от второго сферического зеркала сходящееся излучение, формируя изображение входной щели в своем фокусе, попадает на фоторезистор 8 из PbS с размером фоточувствительной площадки 1×5 мм, которая непосредственно и определяет геометрические размеры выходной щели монохроматора. За счет вращения дифракционной решетки в плоскости дисперсии на фотоприемник последовательно направляются различные спектральные участки излучения галогеновой лампы, прошедшего в вакуумной термостатированной кювете через образец с исследуемой пробой. После усиления и оцифровки спектр исследуемой пробы через Ethernet (LAN) интерфейс передается на компьютер для дальнейшей обработки. Блоки питания 9, блок управления и синхронизации 10, составляющие электрическую схему спектрометра, смонтированы в корпусе с монохроматором. Технические характеристики и особенности программного обеспечения подобных дифракционных спектрометров для исследования растворов более подробно и детально описаны в [13, 14].

Для поддержания исследуемого образца в заданных контролируемых условиях была разработана вакуумная термостатированная кювета. Во время вакуумной откачки обеспечивается стабилизация образца при заданной температуре (порядка 1 К) или при вариации температуры поддерживается постоянное давление. Схема кюветы приведена на рис. 2. Кювета состоит из корпуса 1 и крышки 2, изготовленных из алюминия. В корпус вставлен латунный держатель 3 с исследуемым образцом 4. Сквозь держатель протекает охлаждающая жидкость. Расстояние от охлаждаемого образца до стенок корпуса – 25 мм. Контрольная термопара 6 закреплена на держателе на расстоянии 1 мм от образца. Для предотвращения запотевания кварцевых окон 5 кюветы имеет три термоизолирующие прокладки 7. При температуре охлаждающей жидкости 211 К температура крышки кюветы, корпуса кюветы и окошек составляет 274, 281 и 285 К соответственно, что позволяет ее использовать при влажности воздуха в спектрометре менее 1400 ppm

(при температуре точки росы меньше 261 К). Для предотвращения запотевания окон кюветы изнутри она предварительно откачивалась.

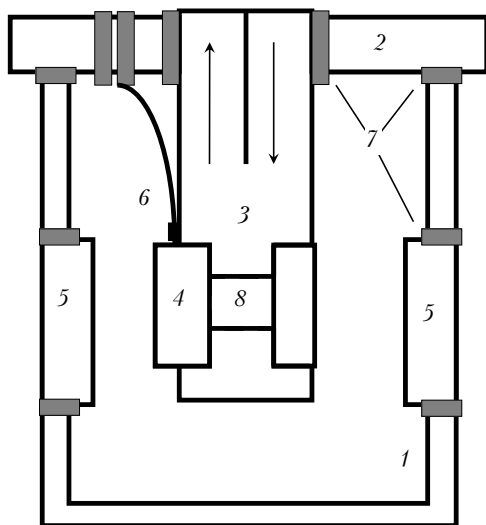


Рис. 2. Схема кюветы: 1 – корпус; 2 – крышка; 3 – держатель; 4 – исследуемый образец; 5 – окна; 6 – термометр; 7 – термопрокладки; 8 – щель

Кювета через вакуумный пост соединена с насосом откачки. В состав поста входят две емкости, объемом 5 л каждая, которые используются в качестве буфера при откачивании влагосодержащих образцов. Во время откачки уровень вакуума в системе контролируется манометром и составляет $\sim 0,1$ мбар. Кювета соединена термоизолированными шлангами с криостатом КРИО-ВТ-05-01. Диапазон регулирования температуры в криостате: 193 ... 293 К, нестабильность поддержания установленной температуры в течение 1 ч равна ± 1 К. Охлаждаясь в рабочей ванне криостата, морозостойчивая жидкость циркулирует по шлангам через кювету, поддерживая заданную температуру латунного держателя исследуемого образца, которая измеряется дополнительной InSb термопарой с погрешностью 0,1 К. Сертификация термопары проведена с помощью термометра 1-го класса точности. Для проведения высокотемпературных исследований вместо криостата использовался термостат МТ5-1, обеспечивающий стабилизацию температуры $\pm 0,1$ К в диапазоне 293 ... 363 К.

Технические характеристики спектрофотометра в экспериментальной установке для исследования кластеров воды в нанопорах следующие:

- | | |
|---|--|
| 1. Сканирование спектра: механическое, вращением решетки с частотой | 0,5–3 Гц |
| 2. Оптическая база | 250 мм |
| 3. Ширина входной и выходной щелей | 1 мм |
| 4. Область длин волн | 1000–3600 нм |
| 5. Рабочий диапазон длин волн, ограниченный оптическим полосовым фильтром | 1500–2500 нм
($\sim 3300\text{--}6600 \text{ см}^{-1}$) |
| 6. Отношение сигнал-шум при 100–500 накоплениях | до $(5 \cdot 10^4)$ |

- | | |
|--|-------------------------------|
| 7. Абсолютный уровень шума при 100–500 накоплениях: | $(3\text{--}8) \cdot 10^{-4}$ |
| 8. Спектральное разрешение в рабочем диапазоне длин волн | 20 см^{-1} |

При проведении продолжительных измерений установка может работать в непрерывном автоматическом [15] режиме с выдачей данных на сервер, в том числе через GSM-модем. Программное обеспечение с применением компьютерных программ на основе оригинальных алгоритмов [16, 17] дает возможность выполнять весь необходимый объем и режимы регистрации спектров с заданными параметрами, их статистическое накопление и обработку.

2. Эксперимент и результаты

2.1. Динамическая методика регистрации

На спектрометре были выполнены исследования кластеров воды при вакуумной откачке образца и при изменении температуры вблизи точки заморозания. Использовалась динамическая методика регистрации, суть которой заключается в следующем. В процессе регистрации осуществляется удаление воды из пор при вакуумной откачке. В этом случае оптическая толщина исследуемого образца $\tau_i(\nu)$ в момент измерения i включает поглощение сухого образца, характеризующегося оптической толщиной τ_0 , и переменное поглощение водой, характеризующееся оптической толщиной $\tau_i(\text{H}_2\text{O})$:

$$\tau_i(\nu) = \tau_0 + \tau_i(\text{H}_2\text{O}).$$

Отношение зарегистрированного i -го спектра $I_i(\nu)$ к спектру полностью откачанного образца $I_0(\nu)$ дает спектр поглощения воды, содержащейся в образце в момент i -го измерения:

$$A_i(\nu) = 1 - \frac{I_i(\nu)}{I_0(\nu)} = 1 - e^{-\tau_i(\text{H}_2\text{O})}.$$

Отношение интенсивности света $I_i(\nu)$ к интенсивности света $I_{i+1}(\nu)$, прошедшего через образец в последующий момент при откачке воды, дает спектр поглощения воды в образце, удаленной из образца в интервале между измерениями:

$$A_i^*(\nu) = 1 - \frac{I_i(\nu)}{I_{i+1}(\nu)} = 1 - e^{-\Delta\tau_i(\text{H}_2\text{O})},$$

где $\Delta\tau_i(\text{H}_2\text{O})$ – изменение оптической толщи образца толщиной L за время Δt_i , вызванное вариацией таких параметров системы, как степень насыщения водой и температура. Площадь, ограниченная кривой $\Delta\tau_i(\nu)$, характеризует число молекул воды, подвергающихся воздействию в интервале между измерениями. При вакуумизации $\Delta\tau_i/\Delta t$ характеризует скорость откачки кластеров воды из образца. При термическом воздействии на образец величина $\Delta\tau_i(\nu)$ есть изменение коэффициента поглощения воды в образце при изменении температуры. При изменении температуры и влажности

образца может изменяться показатель преломления, что вызовет изменение расходимости сфокусированного на образец излучения и, следовательно, интенсивности регистрируемого сигнала. Это изменение показателя преломления слабо зависит от частоты и будет сказываться только при абсолютных измерениях коэффициента поглощения, а не относительных, которые описываются в настоящей статье.

2.2. Зависимость степени кластеризации воды в порах SiO₂ от размера пор

В исследованиях использовались образцы SiO₂ с калиброванными порами диаметром 11,8 и 50 нм. Нанопоры SiO₂ были получены методом, описанным в работе [18]. Исследуемый материал прессовался в таблетки диаметром 7 мм и толщиной 3–4 мм и помещался в откачиваемую кювету. Спектры поглощения воды A_i в порах SiO₂ диаметром 11,8 нм при вакуумной откачке приведены на рис. 3, а.

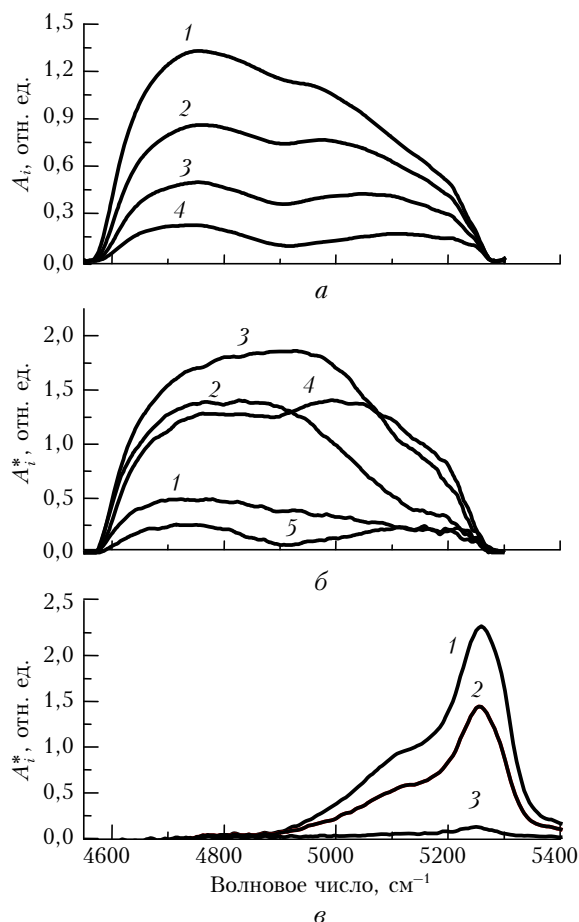


Рис. 3. Спектр поглощения воды A_i в образце SiO₂ с порами 11,8 нм (а) и спектры поглощения микропорций воды A_i^* , удаляемых из образца SiO₂ с порами 11,8 (б) и 50 нм (в) в диапазоне 4570–5300 см⁻¹, зарегистрированных через 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5) мин после начала вакуумной откачки

Видно, что спектры поглощения с изменением концентрации воды меняются очень слабо. Это затрудняет их дальнейшую интерпретацию. На рис. 3, б и в изображены спектры поглощения микропорций воды A_i^* , удаляемых из образцов диаметром 11,8 и 50 нм в интервале между измерениями. В этом случае спектры демонстрируют сильную изменчивость при вариации концентрации воды в порах. Анализ зарегистрированных спектров показывает, что с ростом диаметра пор с 11,8 до 50 нм полоса поглощения кластеров воды сдвигается в область высоких частот и приближается к полосе поглощения жидкой воды. Сдвиг в область высоких частот означает, что в порах диаметром 11,8 нм образуются кластеры воды, имеющие более высокую степень связанности, чем кластеры в порах 50 нм. Причем поведение кластеров воды при откачке имеет совершенно разный вид. Спектры микропорций воды, удаляемой из малых пор, демонстрируют большую изменчивость: вначале удаляются кластеры, связанные сильной водородной связью, а затем менее связанные кластеры. Форма спектра микропорций воды, удаляемой из пор большого диаметра, не меняется во времени.

Наши исследования воды в порах эталонного размера (2,6; 6,4 и 11,8 нм) показали [11], что спектры воды в нанопорах SiO₂ разного диаметра демонстрируют уменьшение силы водородных связей с уменьшением диаметра нанопор. С увеличением размера пор происходит отрицательный монотонный сдвиг полосы поглощения кластеров от полосы поглощения мономера воды. Этот сдвиг достигает 600 см⁻¹ при увеличении размера пор от 2,6 до 11,8 нм, причем в порах малого размера (2,6 нм) полоса поглощения кластерами воды находится вблизи поглощения мономера воды, в порах 6,4 нм она совпадает с полосой жидкой воды, а при увеличении размера пор до 11,8 нм уходит в низкочастотную область далеко за полосу поглощения жидкой воды и достигает 4900 см⁻¹. Это не тривиальный факт, так как при увеличении диаметра пор полоса поглощения кластеров воды должна стремиться в пределе к полосе поглощения жидкой воды, что и наблюдается в эксперименте, выполненном на данном спектрометре. Максимум полосы поглощения с дальнейшим увеличением размера пор приближается к полосе жидкой воды. Таким образом, размер кластеров воды в порах SiO₂ при увеличении диаметра пор от 2,6 до 50 нм описывает некоторую петлю — вначале (2,6–12 нм) размер кластеров увеличивается, а затем, с дальнейшим ростом пор (12–50 нм), их размер уменьшается и приближается к размеру кластеров, соответствующих кластерам в жидкой воде.

2.3. Температурные измерения

Исследования тонкой пленки воды были проведены на спектрометре в интервале температур 250–300 К. Вода помещалась в кювету с кварцевыми окнами, разделенными кольцом из фторопласта

толщиной 20 мкм. Использовалась бидистиллированная вода, подвергшаяся дегазации. Спектр поглощения тонкой пленки жидкой воды A_i при температуре 280 К приведен на рис. 4, *а*, центр полосы поглощения имеет максимум на частоте 5130 см^{-1} .

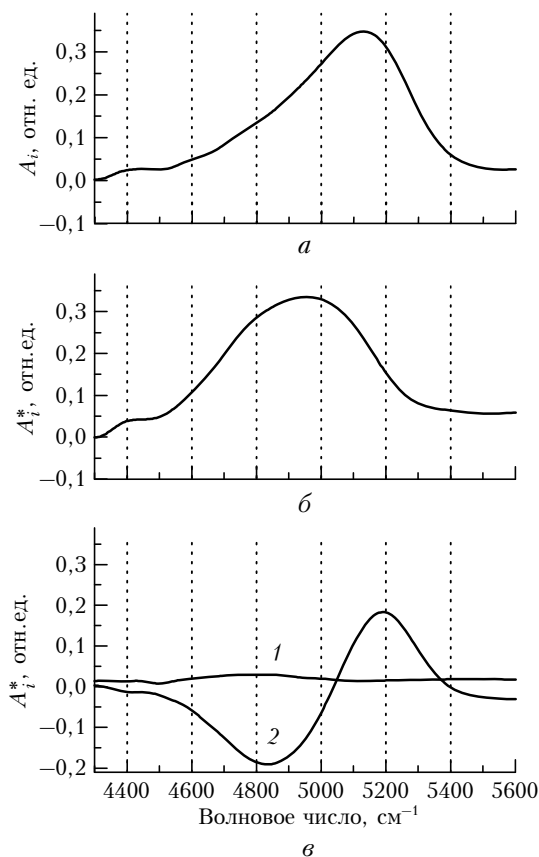


Рис. 4. Спектр поглощения воды A_i при температуре $T = 280 \text{ К}$ (*а*) и 265 К (*б*) и вариация поглощения A_i^* (*в*) в температурном интервале $243 \dots 274 \text{ К}$ (1) и $274 \dots 276 \text{ К}$ (2)

При уменьшении температуры от 293 до 272 К (рис. 4, *а*) контур не претерпевает качественных изменений, происходит лишь постепенное незначительное уменьшение интенсивности, связанное, по видимому, с небольшими изменениями оптической толщи исследуемого образца. Вблизи 273 К наблюдается резкая деформация контура, появляется сильная полоса, характеризующая возникновение льда. После чего вплоть до 243 К картина снова меняется монотонно, а спектр характеризуется поглощением на частоте 4950 см^{-1} (рис. 4, *б*). Слабое монотонное изменение интенсивности может быть вызвано небольшим изменением плотности воды, а также мнимой части комплексного показателя преломления воды в данном диапазоне при медленном охлаждении, тогда как значительное изменение на коротком температурном интервале определяется фазовым переходом «жидкость—твердое тело».

Рассмотрим процесс плавления льда. На рис. 4, *в* показано изменение поглощения воды A_i^* между измерениями в интервалах температур

$243 \dots 274 \text{ К}$ (кривая 1) и $274 \dots 276 \text{ К}$ (кривая 2). В первом случае кластерная структура воды остается неизменной, а во втором — четко наблюдается фазовый переход «лед—жидкость». Отношение сигнала к шуму очень велико (200), что позволяет производить тонкие температурные исследования степени кластеризации воды в различных объектах. Частоты зарегистрированных полос хорошо согласуются с имеющимися в [19] значениями центров полос поглощения жидкой воды и льда. В процессе охлаждения происходит обратное изменение: вблизи температуры около 273 К поглощение в области 4800 см^{-1} увеличивается и в области 5180 см^{-1} уменьшается. Применение динамической методики позволяет использовать специфику алгоритмов сортировки и резко сократить число необходимых измерений для поиска особой температурной точки.

Обычно при вариации температуры воды интенсивность средней компоненты S_1 в спектре остается неизменной, в то время как изменение кластерной структуры воды проявляется в перераспределении интенсивности компонент S_0 и S_2 [20]. Как видно из рис. 4, *в* (кривая 2), наиболее низкочастотная компонента льда имеет частоту 4800 см^{-1} и совпадает с расположением полосы поглощения кластеров воды в порах $11,8 \text{ нм}$ (4800 см^{-1}). То есть при увеличении диаметра пор с $2,6$ до 12 нм полосы поглощения кластеров сдвигаются в направлении льдоподобной воды S_0 . Это подтверждает выводы работы [21], в которой указано, что в порах спектры кластеров воды смещаются в сторону льдоподобной воды. При дальнейшем увеличении размера пор льдоподобные кластеры разрушаются. Следовательно, зарегистрированные спектры демонстрируют сильное влияние стенок пор на образование водородных связей в порах (на степень кластеризации молекул воды), причем максимальное влияние стенок SiO_2 проявляется при диаметре пор порядка 12 нм . С дальнейшим ростом диаметра пор такое влияние ослабевает, оно не простирается на всю глубину пор, в результате чего в спектре наблюдаются полосы поглощения обычной жидкой воды.

Как было сказано выше, центр поглощения «льдоподобной» воды находится в области 4800 см^{-1} . Значит, в порах диаметром $\sim 11,8 \text{ нм}$ вода при комнатной температуре находится в льдоподобном кластерном состоянии. В порах малого ($\sim 2 \text{ нм}$) и большого ($\sim 50 \text{ нм}$) диаметров отсутствуют кластеры с такой большой степенью связанности, что говорит о сложной природе взаимодействия молекул воды со стенками нанопор.

С помощью предложенной методики проведены также измерения спектров воды в порах SiO_2 с размером пор $2,6 \text{ нм}$ при вариации температуры. Как было показано в работе [11], вода в данных порах характеризуется малой степенью связанности, а максимум спектра поглощения расположен вблизи полосы поглощения мономера воды. При вакуумной откачке воды не происходит перераспределения кластеров, а разные кластеры удаляются по закону диффузии. Измерения при вариации

температуры от 293 до 253 К показали, что спектр меняется монотонно, аналогично кривой 1 на рис. 4, в, и не происходит качественного изменения спектра поглощения воды, а значит и кластерной структуры воды и фазового перехода при температуре вблизи 273 К. Это отличие воды в нанопорах от жидкой воды вызывает особый интерес и будет объектом дальнейшего изучения на созданном спектрометре.

Заключение

Спектрофотометрические методы исследования и определения характеристик вещества являются надежным, а в некоторых случаях и неотъемлемым инструментом во многих отраслях науки и техники. В настоящее время эти методы становятся особенно значимыми в рамках стремительного развития и внедрения новейших технологий, связанных с использованием наноматериалов.

Использование динамической методики регистрации спектров воды при откачке и при переходе из жидкости в лед и обратно позволяет успешно контролировать степень и динамику изменения связанности молекул H₂O в разных агрегатных состояниях и при фазовых переходах между ними. Вода характеризуется целым рядом особых температурных точек, в которых свойства воды резко меняются. Разработанная установка позволяет проводить спектрофотометрические исследования в этих особых точках. Таким образом, использование вакуумной термостатированной кюветы с контролем температурных режимов и режимов откачки позволяет изучать спектральные свойства воды при фазовых переходах, а также разрабатывать новые спектрофотометрические методики определения размеров и структуры наноматериалов и свойств кластеров воды, находящейся в них.

Спектрофотометрический контроль воды при ее откачке из нанопористых образцов в сочетании с динамической регистрацией спектров дает возможность проводить исследование новых, ранее не известных свойств воды, которые могут возникать в нанопорах и при фазовых переходах из жидкости в лед и обратно, что позволит эффективно изучать поведение воды не только в искусственных материалах, но и в биологически активных системах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 09-05-00889, 11-03-98003) и Программы РАН 3.9.

1. *Henri-Rousseau O., Blaise P.* Theoretical Treatments of Hydrogen Bonding / Ed. D. Hadzi. New York: Willey, 1997. 165 p.
2. *Buch V., Devlin J.P.* Water in confining geometries. Berlin: Springer-Verlag, 2003. 484 p.
3. *Kennedy D., Norman C.* What Don't We Know? // Science. 2005. V. 309, N 5731. P. 75.
4. *Sadlej J.* Ab initio study of bending modes in water cage clusters, (H₂O)_n, n = 6–10 // Int. J. Quantum. Chem. 2002. V. 90, N 3. P. 1191–1205.

5. *Sharma M., Donaldio D., Schwegler E.* Probing Properties of Water under Confinement: Infrared Spectra // Nano Lett. 2008. V. 8, N 9. P. 2959–2962.
6. *Crupi V., Longo F., Majolino D., Venuti V.* Raman spectroscopy: Probing dynamics of water molecules confined in nanoporous silica glasses // Eur. Phys. J. Special Topics. 2007. V. 141, N 1. P. 61–64.
7. *Crupi J., Majolino D., Venuti V.* Diffusional and vibrational dynamics of water in NaA zeolites by neutron and Fourier transform infrared spectroscopy // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16, N 45. S5297.
8. *Waljaren G.E.* Raman Spectral Studies of the Effects of Temperature on Water Structure // J. Chem. Phys. 1967. V. 47, N 1. P. 114 (1–13).
9. *Boissiere C., Brubach J.B., Mermet A., de Marzi G., Bourgaux C., Prouzet E. and Roy P.* Water Confined in Lamellar Structures of AOT Surfactants: An Infrared Investigation // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106, N 5. P. 1032–1035.
10. *Brubach J.-B., Mermet A., Filabozzi A., Gerschel A., Roy P.* Signatures of the hydrogen bonding in the infrared bands of water // J. Chem. Phys. 2005. V. 122, N 18. P. 184509 (1–7).
11. *Sinitza L.N., Lugovskoy A.A.* Dynamic registration of the absorption spectrum of water in the SiO₂ nanopores in high frequency range // J. Chem. Phys. 2010. V. 133, N 20. P. 204506 (1–5).
12. *Руководство по эксплуатации спектрофотометрического анализатора СА-2 [Электронный ресурс] // Институт оптики атмосферы имени В.Е. Зуева СО РАН. 2008. URL: <http://asd.iao.ru/pya/OTZETY/CA2UF.pdf> (дата обращения: 06.11.2010).*
13. *Поплавский Ю.А., Щербаков А.П., Куликов Г.Э.* Использование распределенной сетевой архитектуры и платформы GNU/Linux в непрерывных спектрофотометрических анализаторах // Свободное программное обеспечение: разработка и внедрение. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2008. С. 79–82. Режим доступа: <http://freeschool.altlinux.ru/wp-content/uploads/2008/06/thesis-tomsk-2008.pdf>
14. *Интерфейс на базе одноплатного компьютера ООО «Завод электрооборудования» [фото].* Режим доступа: <http://asd.iao.ru/pya/ФОТО/zaozeoint.jpg>
15. *Поплавский Ю.А., Сердюков В.И., Ситница Л.Н., Щербаков А.П., Куликов Г.Э.* Спектрофотометрический контроль концентрации паров воды в атмосфере в непрерывном режиме [Электронный ресурс] // Электронный сборник материалов XV Междунар. симпоз. «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы». Режим доступа: <http://symp.iao.ru/ru/aoo/15/proceedings/A-05.pdf> 12.07.2000
16. *Поплавский Ю.А., Щербаков А.П.* Применение спектральных баз данных и метода регуляризации при подгонке калибровочных параметров дифракционных спектроанализаторов [Электронный ресурс] // Электронный сб. материалов XV Междунар. симпоз. «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы». Режим доступа: <http://symp.iao.ru/ru/aoo/15/proceedings/A-06.pdf>
17. *Щербаков А.П.* Применение методов теории распознавания образов для идентификации линий в колебательно-вращательных спектрах // Оптика атмосф. и океана. 1997. Т. 10, № 8. С. 947–958.
18. *Grundy W.M., Buie M.W., Schwartz M.* New temperature-dependent near-infrared absorption spectra of hexagonal H₂O ice: application to uranian satellites and identification of bound water // 29th Annual Lunar

- and Planetary Science Conference. March 16–20. 1998. Houston. TX: Abstract. N 1941.
19. *Mel'gunov M.S., Mel'gunova E.A., Shmakov A.N., Zai-kovskii V.I.* Textural and structural properties of Al-SBA-15 directly synthesized at $2,9 < \text{pH} < 3,3$ region // *Nanotechnology in Mesostructured Materials* / Eds. S.-E. Park, R. Ryoo, Wh.-S. Ahn, Ch. Wee Lee. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2003. V. 146 543 p.
20. *Inoue A., Kojima K., Taniguchi Y., Suzuki K.* Effects of temperature and pressure on the Near-Infrared spectra of HOD in D₂O // *J. Sol. Chem.* 1987. V. 16, N 9. P. 727–734.
21. *Chen W., Sharma M., Resta R., Galli G., Car R.* Role of dipolar correlations in the infrared spectra of water and ice // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 77. P. 245114 (1–5).

A.A. Lugovskoy, Yu.A. Poplavskii, V.I. Serdyukov, L.N. Sinitsa. **Experimental setup for spectrophotometric study of water clusters in nanoporous material.**

Experimental setup for spectrophotometric study of water clusters in nanoporous materials is described. The spectrometer allows one to record absorption spectra of porous materials at different temperatures and different pumping regimes.